

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103430637 A

(43) 申请公布日 2013. 12. 04

(21) 申请号 201280014343. 2

代理人 周靖 郑霞

(22) 申请日 2012. 02. 20

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

H05K 3/00 (2006. 01)

61/466, 231 2011. 03. 22 US

C08K 5/12 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 09. 22

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2012/025781 2012. 02. 20

(87) PCT申请的公布数据

W02012/128875 EN 2012. 09. 27

(71) 申请人 道康宁公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 格雷戈里·贝克尔

德瑞布·埃都·巴瓦格尔

安德鲁·洛弗尔 M·斯特朗

(74) 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理

有限公司 11262

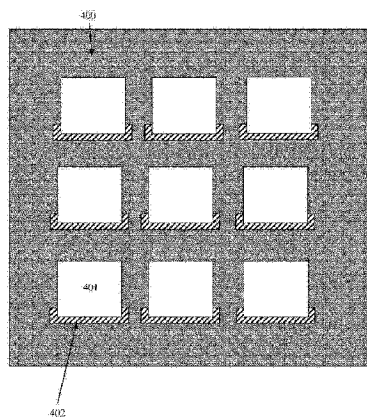
权利要求书2页 说明书18页 附图3页

(54) 发明名称

LED 组件内的热管理

(57) 摘要

本发明涉及在 LED 安装电路板与散热器之间施加热管理组合物的方法,所述方法包括以下步骤:(a) 通过具有至少一个小孔 (401) 的沉积工具将热管理组合物的沉积物施加到所述 LED 安装电路板的第二表面上或散热器的表面上,其中所述至少一个孔具有被侧壁包围的周边,其中所述侧壁具有高度,其中所述沉积工具上的所述小孔的所述周边的至少一部分 (402) 周围的所述高度与所述沉积工具的平均高度相比有所减小,以及 (b) 固定所述 LED 安装电路板和散热器。



1. 一种在 LED 安装电路板与散热器之间施加热管理组合物的方法,其中所述 LED 安装电路板包括具有第一表面和第二表面的基板,所述第一表面具有至少一个安装到其上的 LED,并且所述第二表面与所述第一表面相对,所述方法包括以下步骤:

(a) 通过具有至少一个小孔的沉积工具将热管理组合物的沉积物施加到所述 LED 安装电路板的所述第二表面上或所述散热器的表面上,其中所述至少一个小孔具有被侧壁包围的周边,其中所述侧壁具有高度,其中所述沉积工具上的所述小孔的所述周边的至少一部分周围的高度与所述沉积工具的平均高度相比有所减小,以及

(b) 固定所述 LED 安装电路板和所述散热器,其中所述热管理组合物驻留在所述 LED 安装电路板的所述第二表面与所述散热器的所述表面之间。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述沉积工具为局部减薄模版,并且步骤 (a) 是用模版印刷进行的。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述沉积工具为具有多个小孔的丝网,每个小孔被具有高度的侧壁包围,并且其中所述丝网上的每个小孔的周边的至少一部分周围的所述侧壁的高度与所述丝网的平均厚度相比有所减小,并且步骤 (a) 是用丝网印刷进行的。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的方法,其中所述热管理组合物为有机硅组合物,其包含:

(A) 聚有机硅氧烷型聚合物,其中平均每个分子具有至少两个脂族不饱和有机基团,

任选的 (B) 交联剂,其中平均每个分子具有至少两个硅键合的氢原子,

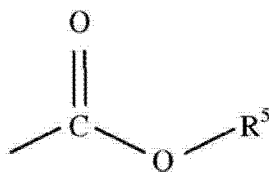
(C) 催化剂,其选自硅氢加成反应催化剂和过氧化物固化催化剂,

(D) 导热填料,以及

(E) 可溶于成分 (A) 的有机增塑剂,其不会阻碍所述组合物的固化,前提条件是当所述催化剂为硅氢加成反应催化剂时,存在成分 (B)。

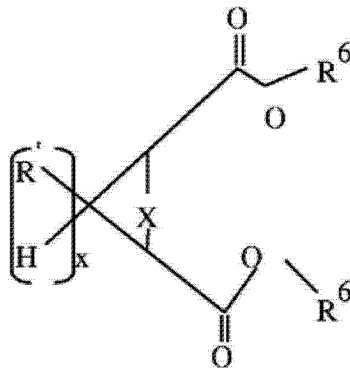
5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法,其中成分 (D) 包括:氮化铝、氧化铝、三水合铝、钛酸钡、氧化铍、氮化硼、碳纤维、金刚石、石墨、氢氧化镁、氧化镁、金属颗粒、缟玛瑙、碳化硅、碳化钨、氧化锌以及它们的组合。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的方法,其中成分 (E) 平均每个分子具有至少一个下式基团



其中  $\text{R}^5$  表示氢原子或单价有机基团。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的方法,其中成分 (E) 具有下式:



其中 X 表示环状烃基, 下标 x 具有 3 至 15 范围内的值, 每个  $R^6$  独立地为支链的或直链的单价烃基, 每个  $R'$  独立地为支链的或直链的烃原子或单价有机基团。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项所述的方法, 其中成分 (E) 选自双 (2-乙基己基) 对苯二甲酸酯; 双 (2-乙基己基)-1,4-苯二甲酸酯; 2-乙基己基甲基-1,4-苯二甲酸酯; 支链和直链的 1,2 环己烷二羧酸二壬基酯; 双 (2-丙基庚基) 邻苯二甲酸酯或二-(2-丙基庚基) 邻苯二甲酸酯; 己二酸二异壬酯; 偏苯三酸三辛酯; 三乙二醇二 (2-乙基己酸酯); 二甘醇二苯甲酸酯; 1,1,3-三 (2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基) 丁烷; 二 (2-乙基己基) 邻苯二甲酸酯; 双 (2-乙基己基) 己二酸酯; 邻苯二甲酸二甲酯; 邻苯二甲酸二乙酯; 邻苯二甲酸二丁酯; 二-2-乙基己基己二酸酯; 1,2,4-苯三羧酸三 (2-乙基己基) 酯; 偏苯三酸三辛酯; 三乙二醇二 (2-乙基己酸酯); 双 (2-乙基己基) 对苯二甲酸酯; 二甘醇二苯甲酸酯; 1,1,3-三 (2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基) 丁烷; 1,2,3-三乙酰氧基丙烷; 脂肪酸酯; 及其组合。

9. 根据权利要求 1-8 中任一项所述的方法, 还包括: 选自下列的附加成分: (F) 隔离物、(G) 增强或增容填料、(H) 填料处理剂、(I) 增粘剂、(J) 媒介物、(K) 表面活性剂、(L) 助熔剂、(M) 酸受体、(N) 稳定剂, 以及它们的组合。

10. 根据权利要求 1-9 中任一项所述的方法, 其中所述热管理组合物被固化。

11. 根据权利要求 1-10 中任一项所述的方法, 其中所述热管理组合物在步骤 (b) 之前被固化。

12. 根据权利要求 1-10 中任一项所述的方法, 其中所述热管理组合物在步骤 (b) 之后被固化。

## LED 组件内的热管理

[0001] 相关专利申请的交叉引用

[0002] 根据美国法典第 35 篇第 119(e) 节的规定,本申请要求提交于 2011 年 3 月 22 日的美国临时专利申请序列号 61/466231 的权益。美国临时专利申请序列号 61/466231 据此以引用方式并入本文。

### 背景技术

[0003] 本发明涉及基于发光二极管(LED)的照明系统的热管理。

[0004] 对于高功率的 LED 应用而言,热管理正成为一个关键的问题。没有足够的热管理,LED 封装的温度会显著升高。这种温度的升高会导致光输出波长的变化、透镜泛黄、焊线(wire bond)断裂、分层以及内部焊点脱离。最终的结果可能是 LED 装置的灾难性故障。

[0005] 有三种用于从 LED 耗散热能的机制:传导、辐射和对流。当将 LED 芯片、LED 的机械结构、LED 安装结构(如印刷电路板)和灯具壳体放置为彼此物理接触时,发生传导。通常对与 LED 的物理接触进行优化,以提供电能和机械支承。提供 LED 与灯具之间的电和机械接触的传统方式使 LED 与外部灯具表面(如压铸壳体)之间产生较弱方式的传导。使用灯具壳内的导热结构的一个缺点是会使热耗散到通常密封的封装件内。这有效地提高了 LED 周围空气的环境温度,从而加重了与热相关的故障。

[0006] 辐射是能量通过电磁传播从一个点移动至另一个点。大部分辐射能通过透光的光学元件(发光区、透镜等)和反射器从灯具逃逸,根据应用的需要,反射器被设计为重新导向辐射能(特别是可见光),使其离开灯具。未通过透镜逃逸的辐射能被灯具内的多种材料吸收并被转换成热。

[0007] 对流发生在暴露于空气的任何表面处,但会受到发射表面附近的空气流动量、可用于耗散的表面积、和发射表面与周围空气的温度之差的限制。在许多情况下,灯具被封闭,进一步限制了 LED 周围的空气流。就封闭的灯具而言,LED 产生的热通过对流被传递至封装件内的空气,但不能从封装件的边界逃逸。因此,封装件内的空气经受热的积聚,这使灯和灯具温度上升并会导致与热相关的故障。

[0008] LED 板和散热器之间的热传递通过加工的热界面垫进行。常规的散热器通常由一系列形状的金属(包括铜和铝)形成或压印而成。通常它们具有平坦表面或将 LED 板附接到其中的凹陷腔体。在附接散热器之前,将冲切加工的热垫设置在散热器与 LED 板之间。

[0009] 本发明涉及 LED 封装的热管理的新型方法。不是使用加工的热垫,而是将一薄层可固化热管理组合物直接印刷或分配到 LED 板或散热器上。热管理组合物可以(1)在附接 LED 板和散热器之前用室温或低温固化在 LED 板或散热器上进行预固化,或者(2)被附接到 LED 板或散热器上,然后附接 LED 板和散热器,并在 LED 板与散热器之间随着时间的推移进行固化。

### 发明内容

[0010] 本发明涉及在 LED 安装电路板与散热器之间施加热管理组合物的方法,其中 LED

安装电路板包括具有第一表面和第二表面的基板,所述第一表面具有至少一个安装到其上的 LED,并且第二表面与第一表面相对,该方法包括以下步骤:

[0011] (a) 通过具有至少一个小孔的沉积工具将热管理组合物的沉积物施加到 LED 安装电路板的第二表面上或散热器的表面上,其中至少一个小孔具有被侧壁包围的周边,其中侧壁具有高度,其中沉积工具上的小孔的周边的至少一部分周围的高度与沉积工具的平均高度相比有所减小,以及

[0012] (b) 固定 LED 安装电路板和散热器,其中热管理组合物驻留在 LED 安装电路板的第二表面与散热器的所述表面之间。

[0013] 在一个实施例中,热管理组合物在步骤 (b) 之后被固化,在另一个实施例中,热管理组合物在步骤 (b) 之前被固化。

### 附图说明

[0014] 图 1 为根据本发明的组装之前的 LED 安装电路板、热管理组合物和散热器的示意图;

[0015] 图 2 为 LED 安装电路板的视图。

[0016] 图 3 为散热器的视图。

[0017] 图 4a 示出了可用于本发明方法的局部减薄模版(down-step stencil)的俯视图。

[0018] 图 4b 示出了图 4a 中的模版的一部分的俯视图。

[0019] 图 4c 为沿着图 4b 中的模版的一部分的线 A 截取的侧面剖视图。

[0020] 图 4d 为沿着图 4b 中的模版的一部分的线 B 截取的侧面剖视图。

### 具体实施方式

[0021] 参照图 1,膜或层 30 形式的热管理组合物提供 LED 安装电路板 20 与散热器 40(如传热材料块)之间的热界面,以便于从 LED 安装电路板 20 向散热器 40 的热传递。应当理解,LED 安装电路板在操作中产生过量的热,如果不移除这些热,会损坏或损害 LED 安装电路板的操作。

[0022] 膜 30 的厚度为约 0.1 至 1 毫米,或约 0.15 至 0.3 毫米。如果需要,膜厚度可以进一步增大,以适应某些应用要求,如电子器件或电源冷却应用中的较大间距特性。

[0023] 如图 2 所示,在 20 内,包括多个 LED206 的 LED 阵列 203 存在于具有底部表面 210 的薄基板 215 的顶部表面 209 上。基板 215 为平坦或不平坦表面。LED206 可以随机放置形式、矩阵形式或定义字母、符号或数字的明确定义的图案形式存在。不管是什么 LED 阵列 203,组装时,每个 LED206 都附接到基板 215 的顶部表面 209 上并与端子电连接。端子用于与 LED206 电连接,以便为 LED 安装电路板 20 提供电流。

[0024] 基板 215 为金属芯印刷电路板(MCPCB)。为了形成 MCPCB,要使用由铝(Al)制成的平面形状的金属板。或者,金属板可由具有较高热传导性的其他材料制成,如铜(Cu)或它的合金。然后在金属板的外表面上形成绝缘层。然后通过溅射、热压、铜无电沉积或电极沉积在绝缘层上涂覆铜箔层。最后通过光致抗蚀剂涂覆、对铜箔层进行暴露和蚀刻形成电路组。应当理解,基板 215 可以是其他种类的印刷电路板,如金属基印制板、陶瓷基板印制板等等。

[0025] 图 3 中所示的散热器 40 布置在热管理组合物 30 下面。该实施例中所示的散热器 40 为挤出的铝翅片型散热器。或者,散热器 40 可以是板型热管或由于使用相变机制而具有相对较高的热传递能力的蒸气腔。另外,散热器 40 可以是冷板,其中流动通道为工作流体通道所定义。另外,散热器 40 可由高导热材料制成,如铜或其合金。散热器 40 包括底座 41 和多个从底座 41 向下延伸的针翅片 42。翅片 42 用于增大散热器 40 的热耗散面积。或者,翅片 42 可以是平坦形状的。翅片 42 和底座 41 可以单独形成,然后通过焊接连接在一起。散热器 40 的底座 41 具有造成附接到热管理组合物 30 上的顶部表面。或者,散热器 40 可以是板型热管或由于使用相变机制而具有相对较高的热传递能力的蒸气腔。另外,散热器 40 可以是冷板,其中流动通道为工作流体通道所定义。另外,散热器 40 可由高导热材料制成,如铜或其合金。

[0026] 可以通过迫使热管理组合物穿过具有至少一个被侧壁包围的小孔的沉积工具,将组合物施加到 LED 安装电路板的底部表面 210 上或散热器的顶部表面 412 上。沉积工具上的小孔周边的至少一部分周围的侧壁的高度与沉积工具的平均高度相比有所减小。例如,可以通过例如印刷的工艺将热管理组合物施加到 LED 安装电路板的底部表面或散热器的表面上。合适的印刷工艺的例子包括模版印刷和丝网印刷,模版印刷使用由局部减薄模版示例的沉积工具,丝网印刷使用由具有多个小孔的丝网示例的沉积工具,其中每个小孔被侧壁包围。丝网上的每个小孔的周边的至少一部分的周围的侧壁的高度与丝网的平均厚度相比有所减小。图 4a、4b、4c 和 4d 示出了合适的局部减薄模版的例子。图 4a 示出了包括多个方形小孔 401 的局部减薄模版 400 的俯视图。每个小孔 401 具有在后沿周围的蚀刻区域 402。蚀刻区域 402 具有高度 402z,其小于模版 400 的其余部分的高度 400z。本领域的技术人员将会认识到,选择的精确模版构型取决于多种因素,包括选择用于形成平顶沉积物的组合物以及所需的平顶沉积物的尺寸和形状。模版可以包括具有方角的小孔,如图 4a 所示,或具有圆角的小孔。或者模版可以具有围绕每个小孔的整个周边的蚀刻区域。可以任选地对模版进行电解抛光。

[0027] 热管理组合物沉积之后,可以用常规的方法,如通过固化进行硬化。合适的可固化有机硅组合物为硅氢加成或过氧化物可固化有机硅组合物,其包含:

[0028] (A) 聚有机硅氧烷型聚合物,其中平均每个分子具有至少两个脂族不饱和有机基团,

[0029] 任选的 (B) 交联剂,其中平均每个分子具有至少两个硅键合的氢原子,

[0030] (C) 催化剂,其选自硅氢加成反应催化剂和过氧化物固化催化剂,

[0031] (D) 导热填料,以及任选的

[0032] (E) 可溶于成分 (A) 的有机增塑剂,其不会阻碍组合物的固化。

[0033] 热管理组合物可以例如通过硅氢加成或过氧化物固化进行固化。在硅氢加成可固化组合物中,存在成分 (B)。在过氧化物可固化组合物中,成分 (B) 是任选的。

[0034] 硅氢加成可固化组合物

[0035] 硅氢加成可固化组合物可以包含:100 重量份的 (A') 聚有机硅氧烷型聚合物,其中平均每个分子具有至少两个脂族不饱和有机基团;(B') 交联剂,如硅烷或硅氧烷,其中平均每个分子具有至少两个硅键合的氢原子;和量足以引发组合物固化的 (C') 铂系金属催化剂,其中成分和量可以选择为使得通过固化组合物制备的固化有机硅为硅橡胶。

## [0036] 成分(A')基体聚合物

[0037] 硅氢加成可固化组合物的成分(A')可以包含平均每个分子具有至少两个脂族不饱和有机基团的聚有机硅氧烷。成分(A')可以具有直链或支链的结构。成分(A')可以是均聚物或共聚物。脂族不饱和有机基团可以是烯基,示例为(但不限于)乙烯基、烯丙基、丁烯基和己烯基。不饱和有机基团可以是炔基,示例为(但不限于)乙炔基、丙炔基和丁炔基。成分(A)中的脂族不饱和有机基团可位于末端位置、侧链位置或末端位置和侧链位置二者兼有。

[0038] 成分(A')中的剩余硅键合的有机基团可以是不含脂族不饱和基团的单价有机基团。这些单价有机基团可以具有1至20个碳原子,或者1至10个碳原子,并且示例为(但不限于)烷基,例如甲基、乙基、丙基、戊基、辛基、十一烷基和十八烷基;环烷基,例如环戊基和环己基;和芳族基团,例如苯基、甲苯基、二甲苯基、苄基和2-苯乙基。

[0039] 成分(A')可以包含

[0040] 式(I)和式(II)的聚有机硅氧烷,式(I): $R^1_2R^2SiO(R^1_2SiO)_d(R^1R^2SiO)_eSiR^1_2R^2$ ,

[0041] 式(II): $R^1_3SiO(R^1_2SiO)_f(R^1R^2SiO)_gSiR^1_3$ ,或它们的组合。

[0042] 在式(I)和(II)中,每个 $R^1$ 独立地为不含脂族不饱和基团的单价有机基团,而每个 $R^2$ 独立地为脂族不饱和有机基团。下标d具有至少2的平均值,或者下标d可以具有2至2000范围内的值。下标e可以是0或正数。或者,下标e可以具有在0至2000范围内的平均值。下标f可以是0或正数。或者,下标f可以具有在0至2000范围内的平均值。下标g具有至少2的平均值。或者,下标g可以具有2至2000范围内的平均值。适合为 $R^1$ 的单价有机基团包括(但不限于)烷基,例如甲基、乙基、丙基、戊基、辛基、十一烷基和十八烷基;环烷基,例如环戊基和环己基;以及芳基,例如苯基、甲苯基、二甲苯基、苄基和2-苯乙基。每个 $R^2$ 独立地为脂族不饱和单价有机基团。 $R^2$ 示例为烯基,例如乙烯基、烯丙基和丁烯基;和炔基,例如乙炔基和丙炔基。

[0043] 成分(A')可以包括聚二有机硅氧烷,例如 i) 二甲基乙烯基硅氧基封端的聚二甲基硅氧烷, ii) 二甲基乙烯基硅氧基封端的聚(二甲基硅氧烷/甲基乙烯基硅氧烷), iii) 二甲基乙烯基硅氧基封端的聚甲基乙烯基硅氧烷, iv) 三甲基硅氧基封端的聚(二甲基硅氧烷/甲基乙烯基硅氧烷), v) 三甲基硅氧基封端的聚甲基乙烯基硅氧烷, vi) 二甲基乙烯基硅氧基封端的聚(二甲基硅氧烷/甲基苯基硅氧烷), vii) 二甲基乙烯基硅氧基封端的聚(二甲基硅氧烷/二苯基硅氧烷), viii) 苯基、甲基、乙烯基-硅氧基封端的聚二甲基硅氧烷, ix) 二甲基己烯基硅氧基封端的聚二甲基硅氧烷, x) 二甲基己烯基硅氧基封端的聚(二甲基硅氧烷/甲基己烯基硅氧烷), xi) 二甲基己烯基硅氧基封端的聚甲基己烯基硅氧烷, xii) 三甲基硅氧基封端的聚(二甲基硅氧烷/甲基己烯基硅氧烷), xiii) 它们的组合。

[0044] 适于用作成分(A')的聚二有机硅氧烷流体的制备方法,例如,对应有机卤代硅烷的水解和缩合或环状聚二有机硅氧烷的平衡,是本领域熟知的。

[0045] 除了上述聚二有机硅氧烷,成分(A')还可以包含树脂,例如基本上由 $R^3_3SiO_{1/2}$ 单元和 $SiO_{4/2}$ 单元组成的MQ树脂,基本上由 $R^3SiO_{3/2}$ 单元和 $R^3_2SiO_{2/2}$ 单元组成的TD树脂,基本上由 $R^3_3SiO_{1/2}$ 单元和 $R^3SiO_{3/2}$ 单元组成的MT树脂,基本上由 $R^3_3SiO_{1/2}$ 单元、 $R^3SiO_{3/2}$ 单元和 $R^3_2SiO_{2/2}$ 单元组成的MTD树脂,或它们的组合。

[0046] 每个 $R^3$ 为单价有机基团。用 $R^3$ 表示的单价有机基团可以具有1至20个碳原子。

单价有机基团的例子包括(但不限于)单价烃基和单价卤代烃基。单价烃基包括(但不限于)烷基,例如甲基、乙基、丙基、戊基、辛基、十一烷基和十八烷基;环烷基,例如环己基;烯基,例如乙烯基、烯丙基、丁烯基和己烯基;炔基,例如乙炔基、丙炔基和丁炔基;以及芳基,例如苯基、甲苯基、二甲苯基、苄基和 2- 苯乙基。

[0047] 树脂可以包含平均 3 至 30 摩尔 % 的脂族不饱和有机基团。脂族不饱和有机基团可以是烯基、炔基或它们的组合。树脂中脂族不饱和有机基团的摩尔 % 为树脂中含不饱和基团的硅氧烷单元的摩尔数与树脂中硅氧烷单元的总摩尔数的比率乘以 100。

[0048] 制备树脂的方法是本领域熟知的。例如,可以通过使用至少一种含烯基的封端剂处理由 Daudt 等人所述的二氧化硅水溶胶封端方法生成的树脂共聚物,来制备树脂。Daudt 等人所述的方法在美国专利 2,676,182 中有所公开。

[0049] 简而言之, Daudt 等人所述的方法涉及将二氧化硅水溶胶在酸性条件下与可水解的三有机硅烷(例如三甲基氯硅烷)、硅氧烷(例如六甲基二硅氧烷)或它们的混合物反应,并且回收具有 M 和 Q 单元的共聚物。所得的共聚物通常包含 2 至 5 重量 % 的羟基。

[0050] 树脂通常包含小于 2 重量 % 的硅键合羟基,该树脂可以通过使 Daudt 等人所述的产物与含不饱和有机基团的封端剂和不含脂肪族不饱和基团的封端剂以足以在最终产物中提供 3 至 30 摩尔 % 的不饱和有机基团的量反应而制备。封端剂的例子包括(但不限于)硅氮烷、硅氧烷和硅烷。合适的封端剂在本领域中是已知的,并且示例于美国专利 4,584,355、4,591,622 和 4,585,836 中。单一封端剂或此类封端剂的混合物可用于制备树脂。

[0051] 成分(A')可以是一种单一基体聚合物或包含两种或更多种基体聚合物的组合,所述两种或更多种基体聚合物在以下性质中至少有一项不同:结构、粘度、平均分子量、硅氧烷单元和序列。

#### [0052] 成分(B')交联剂

[0053] 硅氢加成固化封装中的成分(B')可以是硅烷或平均每个分子具有至少两个硅键合的氢原子的有机氢聚硅氧烷。硅氢加成可固化组合物中成分(B')的量取决于多种因素,包括成分(B')的 SiH 含量、成分(A')的不饱和基团含量和所需组合物的固化产物的性质,然而,成分(B')的量可以足以使成分(B')中的 SiH 基团与成分(A')中的脂族不饱和有机基团的摩尔比(通常称为 SiH:Vi 比率)在 0.3:1 至 5:1 范围内。成分(B')可以是均聚物或共聚物。成分(B')可以具有直链的、支链的、环状的或树脂的结构。成分(B')中硅键合的氢原子可以位于末端位置、侧链位置或末端位置和侧链位置二者兼有。

[0054] 成分(B')可以包含硅氧烷单元,包括(但不限于)  $\text{HR}^4_2\text{SiO}_{1/2}$ 、

[0055]  $\text{R}^4_3\text{SiO}_{1/2}$ 、 $\text{HR}^4\text{SiO}_{2/2}$ 、 $\text{R}^4_2\text{SiO}_{2/2}$ 、 $\text{R}^4\text{SiO}_{3/2}$  和  $\text{SiO}_{4/2}$  单元。在上式中,每个  $\text{R}^4$  独立地选自不含脂肪族不饱和基团的单价有机基团。

[0056] 成分(B')可以包含下式的化合物:

[0057] (III)  $\text{R}^4_3\text{SiO}(\text{R}^4_2\text{SiO})_h(\text{R}^4\text{HSiO})_i\text{SiR}^4_3$ ,

[0058] (IV)  $\text{R}^4_2\text{HSiO}(\text{R}^4_2\text{SiO})_j(\text{R}^4\text{HSiO})_k\text{SiR}^4_2\text{H}$ , 或

[0059] 它们的组合。

[0060] 在上式(III)和(IV)中,下标 h 具有在 0 至 2000 范围内的平均值,下标 i 具有在 2 至 2000 范围内的平均值,下标 j 具有在 0 至 2000 范围内的平均值,并且下标 k 具有在 0 至 2000 范围内的平均值。每个  $\text{R}^9$  独立地为单价有机基团。合适的单价有机基团包括烷基,

例如甲基、乙基、丙基、戊基、辛基、十一烷基和十八烷基；环烷基，例如环戊基和环己基；烯基，例如乙烯基、烯丙基、丁烯基和己烯基；炔基，例如乙炔基、丙炔基和丁炔基；以及芳基，例如苯基、甲苯基、二甲苯基、苄基和 2- 苯乙基。

[0061] 成分 (B') 示例为：

[0062] a) 二甲基氢硅氧基封端的聚二甲基硅氧烷，

[0063] b) 二甲基氢硅氧基封端的聚(二甲基硅氧烷 / 甲基氢硅氧烷)，

[0064] c) 二甲基氢硅氧基封端的聚甲基氢硅氧烷，

[0065] d) 三甲基硅氧基封端的聚(二甲基硅氧烷 / 甲基氢硅氧烷)，

[0066] e) 三甲基硅氧基封端的聚甲基氢硅氧烷，

[0067] f) 基本上由  $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$  单元和  $\text{SiO}_{4/2}$  单元组成的树脂，以及

[0068] g) 它们的组合。

[0069] 成分 (B') 可以是两种或更多种有机氢聚硅氧烷的组合，所述两种或更多种有机氢聚硅氧烷在下述性质中至少有一项是不同的：结构、平均分子量、粘度、硅氧烷单元和序列。具有相对低聚合度(如，DP 在 3 至 50 范围内)的二甲基氢硅氧基封端的聚二甲基硅氧烷通常被称为扩链剂，而成分 (B') 的一部分可以是扩链剂。

[0070] 适于用作成分 (B') 的直链、支链和环状有机氢聚硅氧烷的制备方法(例如有机卤代硅烷的水解和缩合)是本领域熟知的。适于用作成分 (B') 的有机氢聚硅氧烷树脂的制备方法也是熟知的，其在美国专利 5, 310, 843、4, 370, 358 和 4, 707, 531 中进行了示例。

[0071] 成分 (C') 硅氢加成催化剂

[0072] 硅氢加成可固化组合物的成分 (C') 为硅氢加成催化剂。基于可固化组合物的重量计，加入硅氢加成可固化组合物中的成分 (C') 的量以铂系金属的重量计可以在 0.1ppm 至 1000ppm 范围内，或者 1 至 500ppm，或者 2 至 200，或者 5 至 150ppm 范围内。

[0073] 合适的硅氢加成催化剂是本领域已知的，并且可商购获得。成分 (C') 可以包含选自铂、铑、钌、钯、钨或铱金属的铂系金属，或它们的有机金属化合物，或它们的组合。成分 (C') 示例为例如氯铂酸、氯铂酸六水合物、二氯化铂的化合物，以及所述化合物与低分子量有机聚硅氧烷的络合物，或微封装于基体或核壳型结构中的铂化合物。铂与低分子量有机聚硅氧烷的络合物包括 1, 3- 二乙烯基 -1, 1, 3, 3- 四甲基二硅氧烷与铂的络合物。这些络合物可以微封装于树脂基体中。或者，催化剂可以包含 1, 3- 二乙烯基 -1, 1, 3, 3- 四甲基二硅氧烷与铂的络合物。当催化剂为铂与低分子量有机聚硅氧烷的络合物时，基于可固化有机硅组合物的重量计，催化剂的量可以在 0.04 至 0.4% 范围内。

[0074] 成分 (C') 的合适硅氢加成催化剂在例如美国专利 3, 159, 601、3, 220, 972、3, 296, 291、3, 419, 593、3, 516, 946、3, 814, 730、3, 989, 668、4, 784, 879、5, 036, 117、和 5, 175, 325 以及 EP0347895B 中有所描述。微封装的硅氢加成催化剂及其制备方法是本领域已知的，如示例于美国专利 No. 4, 766, 176 和美国专利 No. 5, 017, 654。

[0075] 过氧化物可固化组合物

[0076] 或者，过氧化物可固化组合物可以包含：100 重量份的 (A'') 基体聚合物，任选的量足以使组合物固化的 (B'') 交联剂，和量足以加快组合物的固化的 (C'') 过氧化物催化剂，其中成分和量被选择为使得组合物的固化产物可为硅橡胶。

[0077] 成分 (A'') 基体聚合物

[0078] 过氧化物固化封装的成分(A'')可以包含平均每个分子具有至少两个脂族不饱和和有机基团的聚二有机硅氧烷,如上述用作硅氢加成固化封装的成分(A')的聚有机硅氧烷。

[0079] 任选成分(B'') 交联剂

[0080] 成分(B'')为交联剂,可以任选地将其加入过氧化物可固化组合物中,以改善(降低)通过固化该组合物制备的固化有机硅的压缩形变。过氧化物可固化组合物中的成分(B'')的量取决于多种因素,包括成分(B'')的SiH含量、成分(A'')的不饱和基团含量和所需组合物的固化产物的性质,然而,成分(B'')的量可以足以使成分(B'')中的SiH基团与成分(A'')中的脂族不饱和和有机基团的摩尔比(通常称为SiH:Vi比率)在0.3:1至5:1范围内。组合物中成分(B'')的量可以在0至15重量份/100重量份成分(A'')范围内。成分(B'')可以包含平均每个分子具有至少两个硅键合的氢原子的聚二有机氢硅氧烷。成分(B'')示例为作为硅氢加成可固化组合物中的成分(B')描述的聚二有机氢硅氧烷。

[0081] 成分(C'') 催化剂

[0082] 过氧化物可固化组合物中的成分(C'')包含过氧化物化合物。加入组合物中的成分(C'')的量取决于选择用于成分(C'')的具体的过氧化物化合物,然而,其用量可以在0.2至5重量份/100重量份成分(A'')范围内。适用于成分(C'')的过氧化物化合物的例子包括(但不限于)2,4-二氯过氧化苯甲酰、过氧化二枯基和它们的组合;以及此类过氧化物与苯甲酸盐化合物(如过苯甲酸叔丁酯)的组合。合适的过氧化物可固化组合物是本领域已知的,并在例如美国专利4,774,281中有所公开。

[0083] 成分(D) 导热填料

[0084] 成分(D)为导热填料。成分(D)可以兼具导热和导电性。或者,成分(D)可以是导热且电绝缘的。成分(D)可选自氮化铝、氧化铝、三水合铝、钛酸钡、氧化铍、氮化硼、碳纤维、金刚石、石墨、氢氧化镁、氧化镁、金属颗粒、缟玛瑙、碳化硅、碳化钨、氧化锌以及它们的组合。成分(D)可以包含金属填料、无机填料、可熔填料或它们的组合。金属填料包括金属粒子以及在所述粒子的表面上具有多层的金属粒子。这些层可以是(例如)位于所述粒子的表面上的金属氮化物层或金属氧化物层。合适的金属填料示例为选自以下的金属的粒子:铝、铜、金、镍、银以及它们的组合,或者铝。合适的金属填料还示例为在其表面上具有多层的上面列出的金属的粒子,所述多层选自氮化铝、氧化铝、氧化铜、氧化镍、氧化银以及它们的组合。例如,金属填料可包括在其表面上具有氧化铝层的铝粒子。

[0085] 无机填料示例为缟玛瑙;三水合铝、金属氧化物例如氧化铝、氧化铍、氧化镁和氧化锌;氮化物例如氮化铝和氮化硼;碳化物例如碳化硅和碳化钨;以及它们的组合。或者,无机填料示例为氧化铝、氧化锌和它们的组合。可熔填料可包括铋、镓、铟、锡或它们的合金。可熔填料还可任选地包括银、金、镉、铜、铅、铟、锌或它们的组合。合适的可熔填料的例子包括镓-铟-铋-锡合金、锡-铟-锌合金、锡-铟-银合金、锡-银-铋合金、锡-铋-铜-银合金、锡-银-铜-铟合金、锡-银-铜合金、锡-银合金、锡-银-铜-锌合金以及它们的组合。可熔填料可以具有50°C至250°C,或者150°C至225°C范围内的熔点。可熔填料可以是共晶合金、非共晶合金或纯金属。可熔填料可商购获得。

[0086] 例如,金属填料可购自美国纽约州尤蒂卡的美国铟泰科技公司(Indium Corporation of America(Utica, N. Y., U. S. A.));美国罗得岛州普罗维登斯的阿尔科尼公司(Arconium(Providence, R. I., U. S. A.));和美国罗得岛州克兰斯顿的AIM焊料公司(AIM

Solder (Cranston, R. I., U. S. A))。铝填料可从例如美国伊利诺伊州内珀维尔的东洋美国公司 (Toyol America, Inc. (Naperville, Illinois, U. S. A)) 和美国加利福尼亚州斯托克顿的 Valimet 公司 (Valimet Inc. (Stockton, California, U. S. A)) 商购获得。银填料可从美国马萨诸塞州阿特尔伯勒的美泰乐科技美国公司 (Metalor Technologies U. S. A. Corp. (Attleboro, Massachusetts, U. S. A)) 商购获得。

[0087] 导热填料是本领域已知的, 并且可商购获得, 参见例如美国专利 6, 169, 142 (第 4 列第 7-33 行)。例如, CB-A20S 和 Al-43-Me 是从昭和电工株式会社 (Showa-Denko) 商购获得的具有不同粒度的氧化铝填料, 并且 AA-04、AA-2 和 AA-18 是从住友化学工业株式会社 (Sumitomo Chemical Company) 商购获得的氧化铝填料。氧化锌, 如具有商标 KADOX<sup>®</sup> 和 XX<sup>®</sup> 的氧化锌可从美国宾夕法尼亚州莫纳卡的霍斯海德公司 (Horsehead Corporation (Monaca, Pennsylvania, U. S. A)) 商购获得。

[0088] 导热填料粒子的形状没有特别限制, 然而, 圆形或球形粒子可防止在组合物中具有高填量的导热填料时粘度增至不期望的水平。

[0089] 成分 (D) 可以是单一导热填料或下述性质中至少有一项不同的两种或更多种导热填料的组合, 所述性质例如为粒子形状、平均粒度、粒度分布和填料类型。例如, 可能期望的是使用无机填料的组合, 如具有较大平均粒度的第一氧化铝和具有较小平均粒度的第二氧化铝的组合。或者, 可能期望的是, 例如, 使用具有较大平均粒度的氧化铝与具有较小平均粒度的氧化锌的组合。或者, 可能期望的是使用金属填料的组合, 所述金属填料例如为具有较大平均粒度的第一铝填料和具有较小平均粒度的第二铝填料。或者, 可能期望的是使用金属和无机填料的组合, 例如铝填料和氧化铝填料的组合; 铝填料和氧化锌填料的组合; 或者铝填料、氧化铝填料和氧化锌填料的组合。使用具有较大平均粒度的第一填料和具有比第一填料小的平均粒度的第二填料可提高堆积效率、可降低粘度, 并可提高热传递。

[0090] 导热填料的平均粒度将取决于多种因素, 包括为成分 (D) 所选择的导热填料的类型和添加至可固化组合物的准确量, 以及当固化产物将用作 TIM 时所述组合物的固化产物将在其中使用的装置的粘结层厚度。然而, 导热填料可具有在 0.1 微米至 80 微米、或者 0.1 微米至 50 微米、或者 0.1 微米至 10 微米范围内的平均粒度。

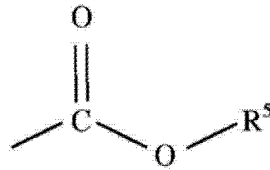
[0091] 成分 (D) 在所述组合物中的量取决于多种因素, 包括为所述组合物所选择的有机硅固化机制以及为成分 (D) 所选择的导热填料。然而, 按组合物的体积计, 成分 (D) 的量可以在 30% 至 80%、或者 50% 至 75% 的范围内。不希望受到理论的约束, 据认为, 当填料的量大于 80% 时, 组合物可以交联形成对某些应用而言尺寸完整性不足的固化有机硅, 而当填料的量小于 30% 时, 由组合物制备的固化有机硅可以具有对 TIM 应用而言不足的导热率。

[0092] 成分 (E) 有机增塑剂

[0093] 组合物包含有机增塑剂。不希望受到理论的约束, 有机增塑剂可以改善通过固化组合物制备的固化有机硅的压缩变形性质。增塑剂平均每个分子具有至少一个式 (V) 的基团:

[0094]

(V)

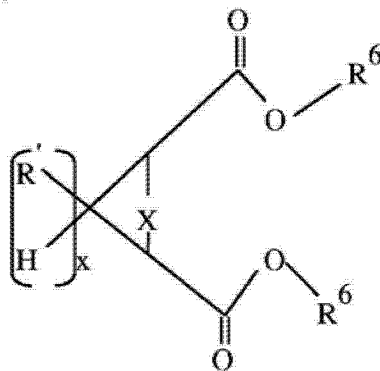


[0095] 其中  $R^5$  表示氢原子或单价有机基团。或者,  $R^5$  可以表示支链的或直链的单价烃基。单价有机基团可以是支链的或直链的单价烃基, 如具有 4 至 15 个碳原子, 或者 9 至 12 个碳原子的烷基。合适的增塑剂可以选自己二酸、羧酸盐、邻苯二甲酸盐以及它们的组合。

[0096] 或者, 增塑剂平均每个分子可以具有至少两个键合到环状烃中的碳原子上的式 (V) 的基团。增塑剂可以具有通式 (VI) :

[0097]

(VI)

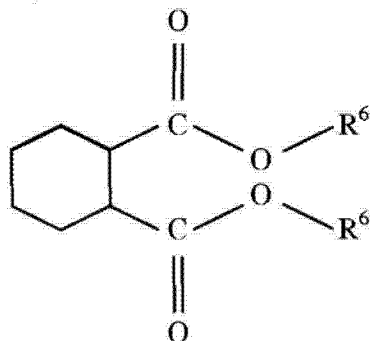


[0098] 在式 (VI) 中, 基团 X 表示具有 3 个或更多个碳原子或者 3 至 15 个碳原子的环状烃基。(下标 x 可以具有 1 至 12 范围内的值。) 基团 X 可以是饱和的或芳香族的。每个  $R'$  独立地为氢原子或支链的或直链的单价有机基团。用于  $R'$  的单价有机基团可以是烷基, 例如甲基、乙基或丁基。或者, 用于  $R'$  的单价有机基团可以是酯基官能团。每个  $R^6$  独立地为支链的或直链的单价烃基, 例如具有 4 至 15 个碳原子的烷基。

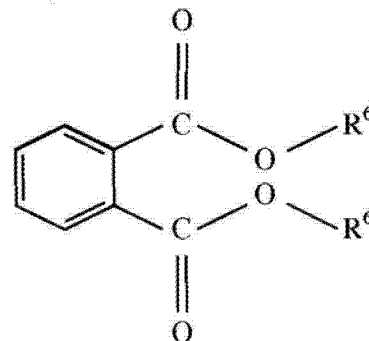
[0099] 式 (VI) 的有机增塑剂的例子可以具有以下所示的式 (VII)、(VIII)、(IX) 或 (X)。

[0100]

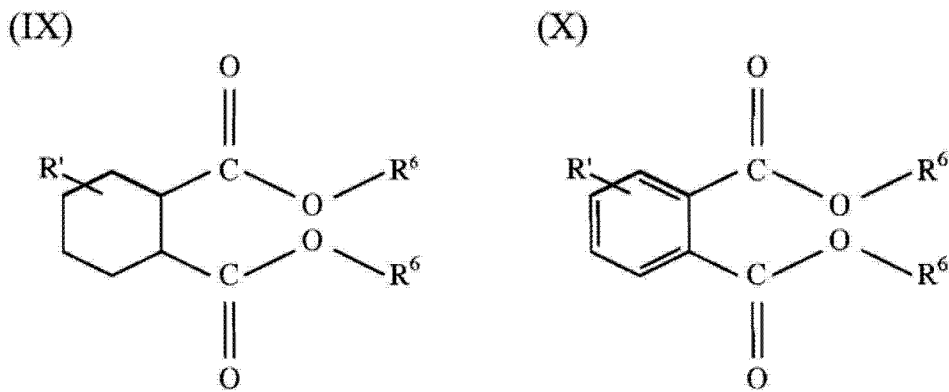
(VII)



(VIII)



[0101]



[0102] 在式 (VIII)、(IX)、(X) 和 (XI) 中,  $R^6$  如上所述。式 (VII) 和 (VIII) 表示式 (VII) 中的环烷基和式 (VIII) 中的芳基未被取代的情况。式 (IX) 和 (X) 显示, 式 (IX) 中的环烷基和式 (X) 中的芳基可被有机基团取代, 其中示出了式 (VII) 的环烷基中或式 (VIII) 的芳基中的键合到成员原子上的一个或多个氢原子被  $R'$  表示的另一个单价有机基团取代。每个  $R'$  可以是烷基, 例如甲基、乙基或丁基。或者, 用于  $R'$  的单价有机基团可以是酯基官能团。

[0103] 合适的增塑剂是本领域已知的, 并且可商购获得。增塑剂可以包括: 双(2-乙基己基)对苯二甲酸酯; 双(2-乙基己基)-1,4-苯二羧酸酯; 2-乙基己基甲基-1,4-苯二羧酸酯; 支链和直链的1,2环己烷二羧酸二壬基酯; 双(2-丙基庚基)邻苯二甲酸酯; 己二酸二异壬酯; 偏苯三酸三辛酯; 三乙二醇二(2-乙基己酸酯); 二(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯; 甘油三乙酸酯; 双(2-乙基己基)己二酸酯; 邻苯二甲酸二甲酯; 邻苯二甲酸二乙酯; 邻苯二甲酸二丁酯; 二-2-乙基己基己二酸酯; 1,2,4-苯三羧酸三(2-乙基己基)酯; 脂肪酸酯; 及其组合。或者, 增塑剂可以选自: 双(2-乙基己基)对苯二甲酸酯; 双(2-乙基己基)-1,4-苯二羧酸酯; 2-乙基己基甲基-1,4-苯二羧酸酯; 支链和直链的1,2环己烷二羧酸二壬基酯; 双(2-丙基庚基)邻苯二甲酸酯; 己二酸二异壬酯; 及其组合。合适的增塑剂的例子和它们的商业来源包括以下表1中所列的那些。

[0104] 加入组合物中的增塑剂的量取决于多个因素, 包括选择的增塑剂类型和组合物的其他成分。增塑剂可以溶解于组合物。增塑剂可以选择为使得增塑剂不会妨碍组合物的固化反应。然而, 基于下文所述的基体聚合物和交联剂的组合, 增塑剂的量可以在2重量%至50重量%, 或者3重量%至25重量%范围内。不希望受到理论的约束, 据认为, 小于2重量%可能不足以改善通过固化组合物制备的固化有机硅的压缩形变, 而大于50重量%会不溶于组合物, 导致失去稳定性或增塑剂从通过固化组合物制备的固化有机硅中渗出。

[0105]

表 1

产品名称	重量%	组分	CAS 登录号
Eastman(TM) 425 增塑剂	75%	双(2-乙基己基)对苯二酸酯	6422-86-2
Eastman(TM) 168 增塑剂	>98%	双(2-乙基己基)-1,4-苯基二羧酸酯	6422-86-2
	<2%	2-乙基己基甲基-1,4-苯基二羧酸酯	63468-13-3
Eastman(TM) 168-CA 增塑剂	>97%	双(2-乙基己基)-1,4-苯基二羧酸酯	6422-86-2
	<2%	2-乙基己基甲基-1,4-苯基二羧酸酯	63468-13-3
BASF Hexamoll *DINCH	>99.5%	支链和直链的 1,2-环己烷二羧酸二壬基酯	474919-59-0
BASF Palatinol® DPHP	99.9%	双(2-丙基庚基)邻苯二甲酸酯或二-(2-丙基庚基)邻苯二甲酸酯	53306-54-0
BASF Palamoll® 652	96.0%	PMN00-0611	208945-13-5
	4.0%	己二酸二异壬酯	33703-08-1
Eastman 168 Xtreme (TM) 增塑剂	100%	增塑剂	未知
Eastman(TM) TOTM 增塑剂	>99.9%	偏苯三酸三辛酯	3319-31-1
Eastman(TM) TEG-EH 增塑剂	100%	三乙二醇二(2-乙基己基)酯	94-28-0
Eastman(TM) DOP 增塑剂	100%	二(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯	117-81-7
Eastman(TM) 甘油三乙酯	100%	甘油三乙酯	102-76-1
Eastman(TM) DOA 增塑剂	100%	双(2-乙基己基)己二酸酯	103-23-1
Eastman(TM) DOA 增塑剂, Kosher	100%	双(2-乙基己基)己二酸酯	103-23-1
Eastman(TM) DMP 增塑剂	100%	邻苯二甲酸二甲酯	131-11-3
Eastman(TM) DEP 增塑剂	100%	邻苯二甲酸二乙酯	84-66-2
Eastman(TM) DBP 增塑剂	100%	邻苯二甲酸二丁酯	84-74-2
BASF Plastomoll® DOA	>99.5%	二-2-乙基己基己二酸酯	103-23-1
BASF Palatinol® TOTM-I	>99%	1,2,4-苯三羧酸三(2-乙基己基)酯	3319-31-1

[0106] 任选成分

[0107] 组合物还可以任选地包含一种或多种附加成分。附加成分可以选自 (F) 隔离物、

(G) 增强或增容填料、(H) 填料处理剂、(I) 增粘剂、(J) 媒介物、(K) 表面活性剂、(L) 助熔剂、(M) 酸受体、(N) 稳定剂(如,硅氢加成固化稳定剂、热稳定剂或 UV 稳定剂),以及它们的组合。

#### [0108] 成分 (F) 隔离物

[0109] 成分 (F) 为隔离物。隔离物可以包括有机粒子、无机粒子或它们的组合。隔离物可以是导热的、导电的或二者兼有。隔离物可以具有任何粒度,如,取决于 LED 安装电路板与散热器之间的界面的所需厚度,然而,粒度可以在 100 微米至 1000 微米,或者 150 微米至 300 微米范围内。隔离物可包括单分散的小珠,例如玻璃或聚合物(如,聚苯乙烯)小珠。隔离物可以包括导热填料,例如,氧化铝、氮化铝、雾化金属粉末、氮化硼、铜和银。成分 (F) 的量取决于多种因素,包括粒度分布、放置可固化组合物或其制备的固化产物期间施加的压力,以及放置期间的温度。然而,组合物可以包含 0.05% 至 2%、或者 0.1% 至 1% 范围内的成分 (F) 的量。可添加成分 (F) 来控制可固化组合物的固化产物的粘结层厚度。

#### [0110] 成分 (G) 填料

[0111] 成分 (G) 为增强和 / 或增容填料。组合物中成分 (G) 的量取决于多种因素,包括为成分 (A)、(B)、(C)、(D) 和 (E) 选择的材料以及组合物的最终用途。然而,基于组合物的重量计,成分 (G) 的量可以在 0.1 重量 % 至 10 重量 % 范围内。合适的增强和增容填料在本领域中是已知的,其示例为沉淀且研磨的硅石、沉淀且研磨的碳酸钙、石英、滑石、短切纤维(例如短切 KEVLAR<sup>®</sup>),或者它们的组合。

#### [0112] 成分 (H) 填料处理剂

[0113] 成分 (D) 的导热填料、成分 (G) 的增强和 / 或增容填料、和 / 或成分 (F) 的隔离物(如果存在的话)可任选地用成分 (H) 处理剂进行表面处理。处理剂和处理方法是本领域已知的,参见例如美国专利 6,169,142 (第 4 列第 42 行至第 5 列第 2 行)。

[0114] 成分 (H) 的量可以不同,其取决于多种因素,包括为成分 (D) 和 (G) 选择的填料的类型和量,以及填料是用成分 (H) 原位处理还是在与组合物的其他成分混合之前进行处理。然而,组合物可包含其量在 0.1% 至 2% 范围内的成分 (H)。

[0115] 成分 (H) 可以包括具有下式的烷氧基硅烷:  $R^8_m Si(OR^9)_{(4-m)}$ , 其中下标 m 为 1、2 或 3; 或者 m 为 3。每个  $R^8$  独立地为单价有机基团,例如具有 1 至 50 个碳原子或者 6 至 18 个碳原子的烷基。 $R^8$  示例为烷基,例如己基、辛基、十二烷基、十四烷基、十六烷基和十八烷基;和芳基,例如苄基、苯基和苯乙基。 $R^8$  可为饱和的或者不饱和的,带支链的或者不带支链的,以及未取代的。 $R^8$  可为饱和的,不带支链的,以及未取代的。

[0116] 每个  $R^9$  可以为具有 1 至 4 个碳原子或 1 至 2 个碳原子的未取代的饱和烷基。成分 (H) 的烷氧基硅烷示例为己基三甲氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、四癸基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯乙基三甲氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷、十八烷基三乙氧基硅烷,以及它们的组合。

[0117] 烷氧基官能化低聚硅氧烷也可用作处理剂。烷氧基官能化低聚硅氧烷及其制备方法是本领域已知的,参见例如 EP 1 101 167 A2。例如,合适的烷氧基官能化低聚硅氧烷包括式  $(R^{12}O)_n Si(OSiR^{10}_2R^{11})_{(4-n)}$  的那些。在该式中,下标 n 是 1、2 或 3,或者 n 是 3。每个  $R^{10}$  可独立地选自具有 1 至 10 个碳原子的饱和及不饱和的单价烷基。每个  $R^{11}$  可为具有至少 11 个碳原子的饱和或者不饱和的单价烷基。每个  $R^{12}$  可以是烷基。

[0118] 金属填料可以用烷基硫醇(例如十八烷基硫醇和其他)和脂肪酸(例如油酸、硬脂酸)、钛酸盐、钛酸盐偶联剂、锆酸盐偶联剂以及它们的组合处理。

[0119] 用于氧化铝或钝化氯化铝的处理剂可包括烷氧基甲硅烷基官能化烷基甲基聚硅氧烷(如,  $R^{13}_o R^{14}_p Si(OR^{15})_{(4-o-p)}$  的部分水解缩合物或共水解缩合物或混合物), 或其中可水解基团可包括硅氮烷、酰氧基或肟的类似材料。所有这些中, 连接至 Si 的基团, 例如上式中的  $R^{13}$ , 是长链饱和单价烃或者单价芳族官能化烃。每个  $R^{14}$  独立地为单价烃基, 每个  $R^{15}$  独立地为具有 1 至 4 个碳原子的单价烃基。在上式中, 下标 o 是 1、2 或 3, 下标 p 是 0、1 或 2, 前提条件是 o+p 的总和是 1、2 或 3。本领域的技术人员无需进行过度的实验就可以优化特定的处理以帮助填料分散。

#### [0120] 成分 (I) 增粘剂

[0121] 成分 (I) 为增粘剂。合适的增粘剂可包括式  $R^{16}_q Si(OR^{17})_{(4-q)}$  的烷氧基硅烷, 其中下标 q 为 1、2 或 3, 或者 q 为 3。每个  $R^{16}$  独立地为单价有机官能团。 $R^{16}$  可以是环氧官能团例如缩水甘油氧基丙基或(环氧环己基)乙基、氨基官能团例如氨乙基氨丙基或氨丙基、甲基丙烯酰氧基丙基, 或不饱和的有机基团。每个  $R^{17}$  独立地为具有至少 1 个碳原子的未取代的饱和烃基。 $R^{17}$  可以具有 1 至 4 个碳原子, 或者 1 至 2 个碳原子。 $R^{17}$  示例为甲基、乙基、正丙基和异丙基。

[0122] 合适的增粘剂的例子包括缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷和缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷与铝螯合物或锆螯合物的组合。用于硅氢加成可固化组合物的增粘剂的例子可在美国专利 4, 087, 585 和美国专利 5, 194, 649 中找到。可固化组合物可包含基于所述组合物的重量计 2% 至 5% 的增粘剂。

#### [0123] 成分 (J) 媒介物

[0124] 成分 (J) 为媒介物, 例如溶剂或稀释剂。在制备组合物的过程中添加成分 (J), 例如以帮助混合和递送。在制备好所述组合物后, 可任选地移除成分 (J) 的全部或一部分。

#### [0125] 成分 (K) 表面活性剂

[0126] 成分 (K) 为表面活性剂。合适的表面活性剂包括有机硅聚醚、环氧乙烷聚合物、环氧丙烷聚合物、环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物、其他非离子型表面活性剂以及它们的组合。所述组合物可包含基于所述组合物的重量计最多至 0.05% 的表面活性剂。

#### [0127] 成分 (L) 助熔剂

[0128] 成分 (L) 为助熔剂。所述组合物可包含基于所述组合物的重量计最多至 2% 的助熔剂。包含化学活性官能团(例如羧酸和胺)的分子可用作助熔剂。此类助熔剂可包括脂族酸, 例如琥珀酸、松香酸、油酸和己二酸; 芳族酸, 例如苯甲酸; 脂族胺及其衍生物, 例如三乙醇胺、胺的盐酸盐和胺的氢溴酸盐。助熔剂是本领域已知的, 并且可商购获得。

#### [0129] 成分 (M) 酸受体

[0130] 成分 (M) 为酸受体。合适的酸受体包括氧化镁、氧化钙以及它们的组合。所述组合物可包含基于所述组合物的重量计最多至 2% 的成分 (M)。

#### [0131] 成分 (N) 稳定剂

[0132] 成分 (N) 为稳定剂。用于硅氢加成可固化组合物的稳定剂示例为炔醇, 例如甲基丁炔醇、乙炔基环己醇、二甲基己炔醇和 3, 5-二甲基-1-己炔-3-醇、1, 1-二甲基-2-丙炔基)氧基)三甲基硅烷、甲基(三(1, 1-二甲基-2-丙炔基氧基))硅烷, 以及它们的组合;

环烯基硅氧烷类,例如甲基乙烯基环硅氧烷类,其示例为 1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙炔环四硅氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四己烯基环四硅氧烷以及它们的组合;烯炔化合物,例如 3-甲基-3-戊炔-1-烯、3,5-二甲基-3-己炔-1-烯;三唑,例如苯并三唑;脲;硫醇;胍类;胺,例如四甲基乙二胺、富马酸二烷基酯、富马酸二烯基酯、富马酸二烷氧基烷基酯、马来酸酯,如马来酸二烯丙基酯,以及它们的组合。或者,所述稳定剂可包括炔醇。合适的硅氢加成固化稳定剂由例如美国专利 3,445,420、3,989,667、4,584,361 和 5,036,117 公开。

[0133] 加入组合物中的稳定剂的量将取决于使用的具体稳定剂、组合物和交联剂的量。然而,基于硅氢加成可固化组合物的重量计,硅氢加成固化稳定剂的量可以在 0.0025% 至 0.025% 范围内。

[0134] 本领域的技术人员将会认识到,当选择上述热管理组合物的成分时,成分类型之间可以有重叠,因为本文所述的某些成分可以具有不止一种功能。例如,某些烷氧基硅烷可用作填料处理剂并用作增粘剂,而某些增塑剂(例如脂肪酸酯)还可用作填料处理剂。本领域的技术人员将能够根据多种因素区分和选择适当的成分以及它们的量,所述多种因素包括组合物的预期用途以及组合物是作为单部分还是多部分组合物制备而成。

#### [0135] 制备所述组合物的方法

[0136] 可以配制固化时具有 0.2 至 7W/mK 范围内的导热率的热管理组合物。热阻抗取决于多种因素,包括固化有机硅的厚度以及为成分 (D) 所选择的填料的量和类型。

[0137] 热管理组合物可通过包括用任何便利的方式(例如在环境温度或高温下混合)将全部成分合并在一起的方法制备。当在高温下制备热管理组合物时,制备时的温度低于热管理组合物的固化温度。

[0138] 当存在成分 (H) 时,热管理组合物可任选地通过用成分 (H) 对成分 (D) (以及成分 (G),如果有的话) 进行表面处理并随后将其产物与热管理组合物的其他成分混合来制备。

[0139] 或者,可将热管理组合物制备成多部分组合物,例如,当不存在成分 (N) 或当热管理组合物在使用前将被保存很长一段时间时。在多部分组合物中,交联剂和催化剂保存在分开的部分中,并且在使用组合物之前即刻将所述部分混合。例如,两部分可固化有机硅组合物可通过经由任何便利的方式(例如混合)将包括基体聚合物、催化剂、导热填料和增塑剂以及一种或多种附加成分在内的成分在基体部分中合并在一起而制备。固化剂部分可通过经由任何便利的方式(例如混合)将包括交联剂、基体聚合物、导热填料和增塑剂以及一种或多种附加成分在内的成分合并在一起而制备。所述成分可以在环境温度或高温下合并,具体取决于选择的固化机理。当使用两部分可固化有机硅组合物时,基体与固化剂的量的重量比可在 1:1 至 10:1 的范围内。本领域中的技术人员将能够在不进行过度实验的情况下制备所述可固化组合物。

#### [0140] 使用方法

[0141] 形成热管理组合物的方法可以包括:

[0142] 1) 沿着热源与散热器之间的热路径放入上文所述的热管理组合物,以及

[0143] 2) 将热管理组合物加热至足以固化组合物的温度,从而形成固化热管理组合物。在步骤 1) 中,可以将热管理组合物施加到热源(如,LED 安装电路板)上,或者可以将热管理组合物施加到散热器上。热管理组合物沉积到 LED 安装电路板上或散热器上之后,热管理

组合物被固化,然后 LED 安装电路板和散热器被固定在一起。或者,可以将热管理组合物沉积到 LED 安装电路板上或散热器上,将 LED 安装电路板和散热器固定在一起,然后使驻留在 LED 安装电路板与散热器之间的热管理组合物经受固化。

[0144] 有两种密切相关的方法,用于在一次行程中将大量热管理组合物沉积到 LED 安装电路板或散热器或 LED 安装电路板和散热器上。所述方法通常使用相同的设备,但采用不同的设置,该设备广泛地被称为“丝网印刷机”,即便实际上只用于模版印刷。

[0145] 丝网和模版方法均使用刮刀按压热管理组合物,使其通过限定的开口,该开口在图像载体(模版或丝网)中被称为小孔,并将其压到 LED 安装电路板或散热器或 LED 安装电路板和散热器上。载体确定了图案并且还计量出沉积的热管理组合物的量。工艺之间的关键差别在于模版印刷中的图像是固体箔中的一组开孔,而丝网印刷中的小孔是在支承的聚合物膜中,并实际上被细网孔填充。

[0146] 在丝网印刷和模版印刷中,可以用自动或手动印刷机械将丝网或模版框架保持在合适位置。然后用刮刀直接从容器中刮取全部热管理组合物的方式,或者用气动式分配器从盒或管中抽取热管理组合物的方式,将热管理组合物分配到丝网或模版上。将热管理组合物施加到丝网或模版上后,刀片与丝网或模版表面接触并拖动热管理组合物穿过整个丝网或模版,施加足够的压力推压热管理组合物,使其穿过丝网或模版的开孔,从而使热管理组合物以丝网或模版框架的图案形式沉积到 LED 安装电路板或散热器上。将 LED 安装电路板或散热器安装在丝网或模版框架下面。就自动印刷系统而言,刀片压力、拖拉速度和行程长度参数受到用户界面输入的控制。就手动印刷而言,用手拖拉刀片和热管理组合物,使其以与自动印刷相似的方式穿过丝网或模版开孔,从而使材料转移到 LED 安装电路板或散热器的表面上。对于手动印刷,操作者控制印刷参数,如刀片 / 刮刀压力、拖拉速度和行程长度。手动印刷是低成本的丝网或模版印刷方法,是劳动密集型的,但只需很少的资本投资。

#### [0147] 刀片

[0148] 丝网和模版印刷最常用的刀片为金属或聚合物的。金属刀片通常由不锈钢制成。聚合物刀片通常称为刮刀,通常由聚氨酯制成。可用的刮刀具有 60 至 90 的肖氏硬度 A。可以加工或切割金属刀片或聚合物刮刀刀片,以适于在自动印刷情况下安装到具体的安装设备中,或者可以通过切割,使其适合安装到用于手动印刷的简单支持物 / 柄部中。根据沉积图案的印刷类型,通常金属刀片与模版一起使用,因为模版更耐用,而聚合物刮刀与丝网一起使用,因为它们更脆弱。

#### [0149] 丝网

[0150] 印刷丝网由被金属框架支承的编织丝网构成。丝网网片可由不锈钢丝制成,或者也可由聚合物线制成,常用的是聚酯和尼龙。在高张力下用粘合剂将丝网网片粘合到金属框架上。丝网网片目数对应于每英寸丝线的数量。对于热管理组合物的丝网印刷而言,可以根据具体的热管理组合物使用 25 至 100 目的丝网,然而更常用的是 60 至 80 目。为了形成丝网图案,在整个丝网上涂覆聚合物乳状液,聚合物乳状液涂覆并堵塞线材之间的网片开口。然后用平版印刷方法将热管理组合物的沉积物转移到 LED 或散热器上。通常,用丝网印刷控制热管理组合物印刷厚度会受到若干因素的约束,如网片编织厚度、编织线直径和背面乳状液涂层堆积。

#### [0151] 模版

[0152] 模版通常为粘合到金属框架上并被其支承的金属薄片或箔。可以用多种方式在箔中形成模版图案,如电铸成形 (electoral form)、化学蚀刻或激光钻孔。也可以用线切割和水喷射形成层 (course) 图案。对热管理组合物进行模版印刷时,可以使用 25 微米至 500 微米的模版箔,但最常用的是 100 微米至 300 微米。小于 100 微米的较薄的模版箔更脆弱,容易损坏。超过 300 微米的箔在印刷时会产生不可取的边缘效应。通常,用模版印刷控制热管理组合物印刷厚度会受到模版箔厚度的约束。

[0153] 对于丝网和模版印刷而言,热管理组合物印刷厚度也可以电铸成形 (electoral form),其受设备或手动印刷参数例如刀片类型、刀片压力、刀片速度、刀片角度和刀片尖端形状及其他的影响。还必须考虑热管理组合物的流变性和特性。

[0154] 除丝网和模版印刷外,还有其他分配热管理组合物的方法。其他印刷方法包括凹版印刷和胶版印刷。分配热管理组合物的方法包括气动或机械分配。还可以设想喷射或针式转印以及喷涂。当然,简单的管或注射器分配以及用刮刀施加器进行手动涂布也是可行的。

[0155] LED 安装电路板或散热器具有热管理组合物的沉积物之后,LED 安装电路板与散热器就连接在一起。热管理组合物可以立即进行固化,也可以运至顾客处,在顾客处进行固化。

[0156] 上述工序是将热管理组合物置于 LED 安装电路板或散热器上的方法。或者,也可以用与施加到 LED 安装电路板或散热器上相同的方式将热管理组合物施加到金属片上。沉积之后,热管理组合物可以立即进行固化,然后安装到 LED 安装电路板或散热器上。

[0157] 实例

[0158] 通过混合等份的部分 A 和部分 B 制备两部分热管理组合物。将下列组分混合在一起,形成部分 A。

[0159] 部分 A

组分	量
乙烯基封端的直链二甲基硅氧烷聚合物,粘度为 75 厘沲,乙烯基含量为 1.35%	8.505 份
正辛基三甲氧基硅烷填料处理剂	0.512
三甲氧基硅烷封端的二甲基硅氧烷处理剂,其结构为 (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiO-((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiO) <sub>110</sub> -Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.450
氧化铝填料,平均粒度为 35μm	45.244
氧化铝填料,平均粒度为 2μm	45.244
烯类聚合物稀释的 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷的铂络合物,其中铂含量为约 9000ppm	0.045
总计	100.000

[0161] 对于部分 A 而言,将除有机硅液中的铂催化剂之外的所有组分加入罗斯搅拌器中混合 60 分钟。然后用蒸汽热加热内容物,在 635 毫米汞柱真空和 140℃ 的温度下混合,并保持 30 分钟。破除真空,关闭蒸汽,打开冷水,在冷却过程中将内容物混合 10 分钟。加入有机硅液中的铂催化剂,再将内容物混合 15 分钟。

[0162] 将下列组分混合在一起形成部分 B。

[0163] 部分 B

组分	量
[0164] 乙烯基封端的直链二甲基硅氧烷聚合物, 粘度为 75 厘沱, 乙烯基含量为 1.35%	6.595 份
正辛基三甲氧基硅烷填料处理剂	0.512
三甲氧基硅烷封端的二甲基硅氧烷处理剂, 其结构为 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-\{(\text{CH}_3)_2\text{SiO}\}_n-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	0.450
氧化铝填料, 平均粒度为 35 $\mu\text{m}$	45.244
氧化铝填料, 平均粒度为 2 $\mu\text{m}$	45.244
3,5-二甲基-1-己炔-3-醇	0.01
[0165] 三甲基封端的二甲基氢甲基硅氧烷交联剂	0.633
二甲基氢封端的二甲基硅氧烷扩链剂	0.93
有机硅中的炭黑颜料	0.382
总计	100.000

[0166] 对于部分 B 而言, 先将前面的五种组分加入容器中, 并合并到罗斯搅拌器中混合 60 分钟。然后用蒸汽热加热内容物, 在 635 毫米汞柱的真空和 140°C 的温度下混合, 并保持 30 分钟。破除真空, 关闭蒸汽, 打开冷水, 在冷却过程中将内容物混合 10 分钟。加入剩下的四种组分, 再将内容物混合 15 分钟。

[0167] 热特性的测量。

[0168] 根据 ASTM D5470 使用防护热板技术测量耐热性。该仪器测量以  $\text{cm}^2\text{C}/\text{W}$  为单位的耐热性和随施加的压力 (psi) 而变化的以 mm 为单位的粘合层厚度。

[0169] 在容器中混合等份的部分 A 和部分 B。取出等分试样的材料, 将其放置到防护热板仪器上的铜探针上。将顶部探针降低, 设置 0.25mm 的间隙, 在 70°C 下将材料固化 1 小时, 同时使其保持在铜探针之间。这表示现场固化选项。固化后, 将温度设置为 50°C, 在仪器达到稳态条件后记录不同施加压力下的所有测量值。表 2 中给出结果。

[0170] 表 2

[0171]

施加的压力 (psi)	粘合层厚度 (mm)	耐热性 $\text{cm}^2\text{C}/\text{W}$
0	0.250	1.044
10	0.200	0.666
20	0.180	0.594
40	0.162	0.531
50	0.157	0.514
75	0.150	0.476

[0172] 在类似的温度和施加压力条件下测试得自 LED 后尾灯具的热垫的热性能。表 3 中给出结果。

[0173] 表 3

[0174]

施加的压力 (psi)	粘合层厚度 (mm)	耐热性 $\text{cm}^2\text{C} / \text{W}$
0		
10	0.343	4.650
20	0.344	4.608
40	0.344	4.517
50	0.344	4.485
75	0.343	4.382

[0175] 在类似的温度和施加压力条件下测试得自 LED 辅助灯具的热垫的热性能。表 4 中给出结果。

[0176] 表 4

[0177]

施加的压力 (psi)	粘合层厚度 (mm)	耐热性 $\text{cm}^2\text{C} / \text{W}$
0		
10	0.370	2.393
20	0.369	2.324
40	0.370	2.226
50	0.369	2.208
75	0.368	2.159

[0178] 虽然本发明已经参照其优选的实施例进行了解释,然而应当理解,在阅读本说明书之后,其各种修改形式对本领域内的技术人员将显而易见。因此应当理解,本文所公开的本发明旨在涵盖所附权利要求书范围内的此类修改形式。

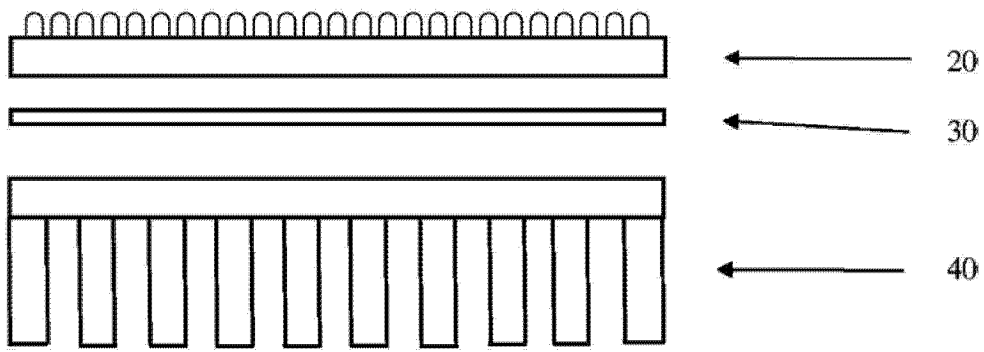


图 1

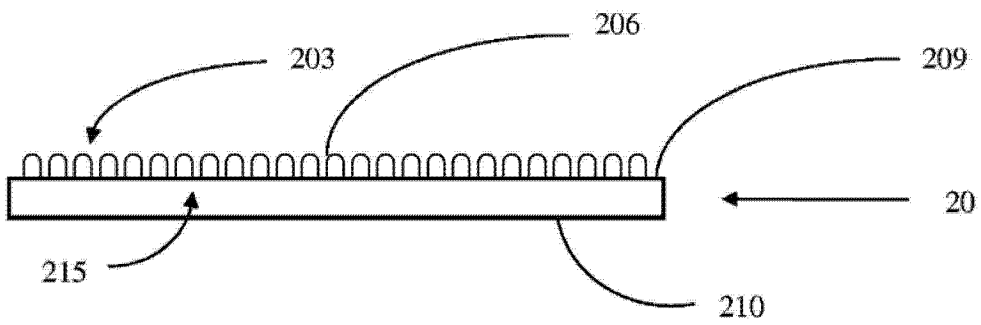


图 2

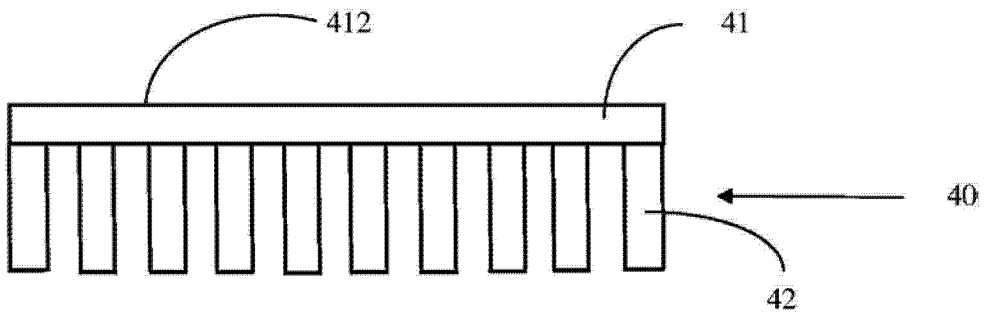


图 3

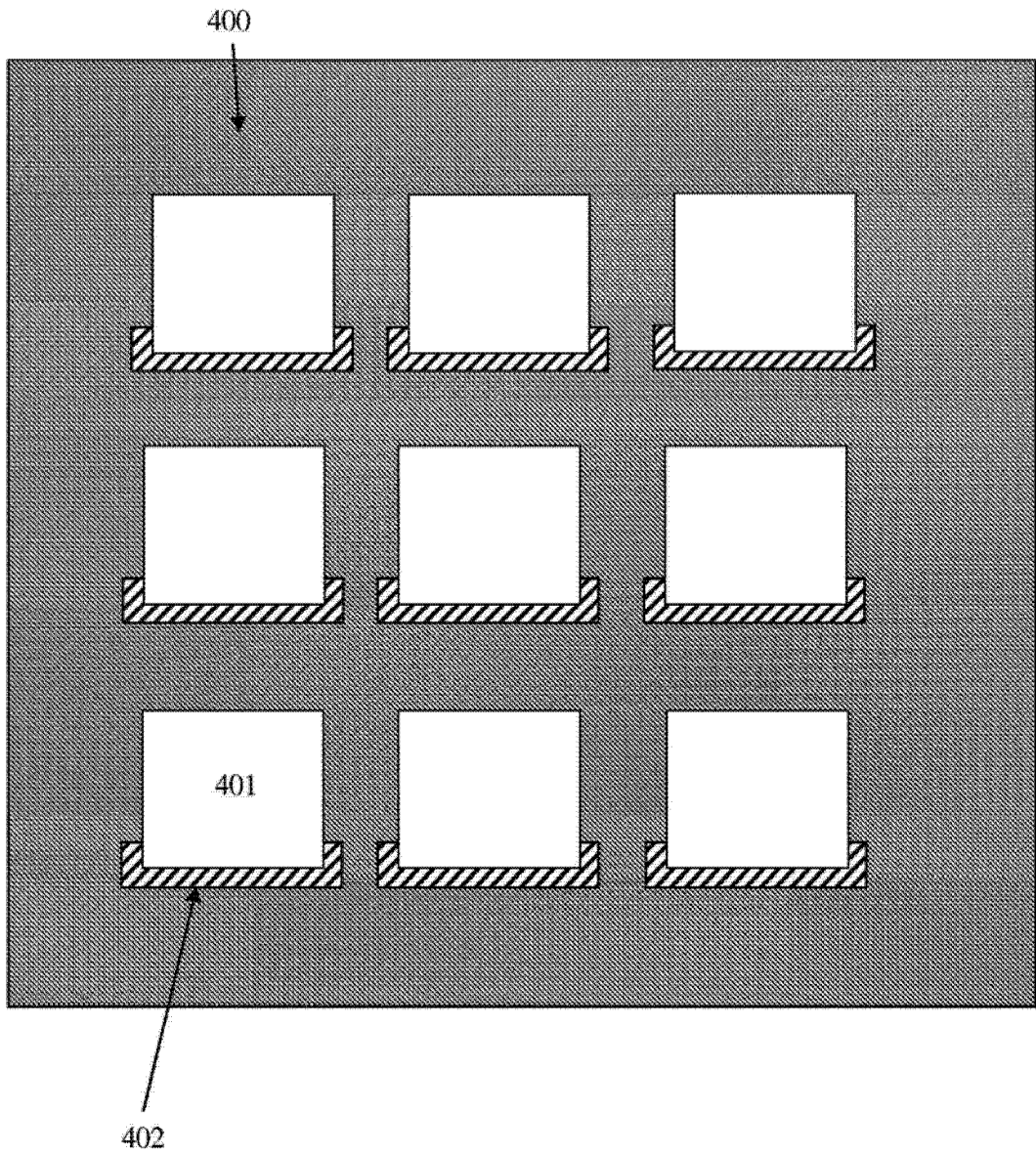


图 4a

